

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-217802

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 7/02		A 8019-5E		
C 0 8 F 10/00	M J F	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-18112

(22)出願日 平成4年(1992)2月4日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 藤隠 一郎

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 杉本 隆一

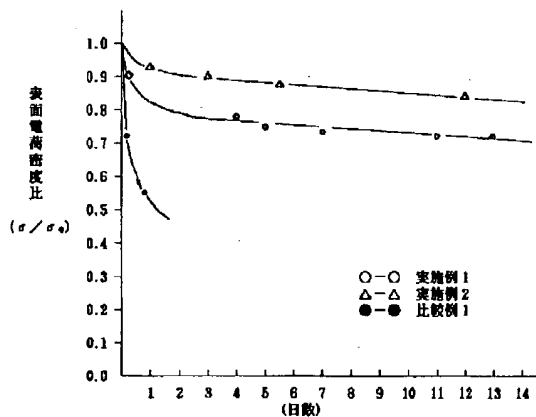
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(54)【発明の名称】 高分子エレクトレットおよびその成形体

(57)【要約】

【構成】主としてシンジオタクチック構造からなるポリ- α -オレフィンを帯電させてなる高分子エレクトレットおよび高分子エレクトレットを用いた成形体。

【効果】荷電特性が良好で物性バランスに優れた高分子エレクトレットを得ることができ、容易に成形加工できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】主としてシンジオタクチック構造からなるポリ- α -オレフィン帯電させてなる高分子エレクトレット。

【請求項2】主としてシンジオタクチック構造からなるポリ- α -オレフィン帯電させて得た高分子エレクトレットからなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子エレクトレットに関する。詳しくは、特定の立体構造のポリ- α -オレフィンからなる高分子エレクトレットに関する。

【0002】

【従来技術】電気伝導率の非常に小さい高分子材料等を種々の分極処理によって帯電させるとその電荷の寿命は非常に長期間に及ぶことが知られている。これらの性質を有する物質はエレクトレットとして知られており、その材料としてはポリオレフィン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン等の電気絶縁性に優れ可塑性があり、耐熱性があり、疎水性のある高分子材料が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリオレフィン、なかでもポリプロピレンは成形加工性が容易であり、また安価に入手することが出来るため非常によく利用されている。しかしながらポリプロピレン単体の荷電特性は非常に優れているとは言えず、それを改良するため通常はポリプロピレン単体に種々の添加剤を添加して荷電特性を改良して用いている。そのため成形加工性が悪くなったり、コストが高くなってしまったといった問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決して、成形加工性を損なわず、安価に提供できるポリオレフィンについて種々検討した。シンジオタクチック構造を有するポリオレフィンは従来、唯一ポリプロピレンについてのみ知られていたが、シンジオタクティシティーが低く、シンジオタクティックなポリプロピレンの特徴を表しているとは言いがたかった。ところが最近になって特殊なメタロセン触媒を用いることでシンジオタクティックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティーの良好なポリプロピレンが得られることが発見された。このシンジオタクチックポリプロピレンは剛性と衝撃性等比較的物性バランスに優れたポリプロピレンとして従来のアイソタクティックポリプロピレンの用途にも充分利用可能なレベルでその用途が期待されている。本発明者らは上記問題を解決するためシンジオタクチックポリオレフィンの物性について鋭意検討したところ、このシンジオタクチックポリオレフィンのエレクトレット性が良好でしかも物性バランスに優れていることを見出し本発明を完成した。

2

【0005】即ち本発明は、主としてシンジオタクチック構造からなるポリ- α -オレフィンを帯電させてなる高分子エレクトレットである。また、本発明はその構造が薄膜状構造、繊維状構造、板状構造あるいはその他の任意の形状からなる高分子エレクトレット成形体である。

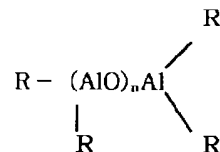
【0006】本発明においてシンジオタクチックポリオレフィンとは、シンジオタクチック構造を有するポリオレフィンであればよく、オレフィンの単独重合体のみならず2種類以上の他のオレフィンとのランダム共重合体、あるいはブロック共重合体も含まれる。例えば、シンジオタクティック構造のポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリヘプテン、ポリオクテン等のポリ- α -オレフィンやポリシクロペンテン、ポリノルボルネン等の環状ポリオレフィンあるいはこれらのオレフィンと炭素数2~20の α -オレフィンとの共重合体が例示され、共重合の場合は共重合用モノマーの使用割合としては、ランダム共重合では10wt%未満、ブロック共重合の際には、オレフィン単独での重合が全体の50%以上であるのが好ましい。

【0007】シンジオタクチックポリオレフィンを製造するに用いる触媒としては、J.A. EWENらによるJ. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256に記載された化合物が例示できるが、異なる構造の触媒であっても、オレフィンの単独重合を行ったとき得られるポリオレフィンがシンジオタクチック構造を有するポリオレフィンを製造することができるようなものであれば利用できる。

【0008】具体的には、上記文献に記載されたイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、あるいはイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとアルミノキサンからなる触媒が例示される。ここでアルミノキサンとしては、下記一般式化1、化2の2種類の構造(式中、Rは炭素数1~3の炭化水素残基、nは1~50の整数。)のものが知られており、これらはいずれでも使用でき、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。

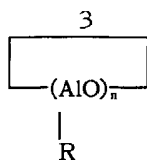
【0009】

【化1】



【0010】

【化2】



【0011】このようにして得られるシンジオタクティック構造のポリオレフィンを高分子エレクトレットとして使用するためには高分子の中に電荷の分極を形成することが必要である。分極を形成してエレクトレットを生成する方法としては、公知の方法が利用できる。即ち、

(1) 高分子化合物を熔融温度まで加熱したあと、これに直流の高電圧を印加しながら冷却する方法。(2) 高分子化合物にコロナ放電を用いて電荷注入を行う方法。(3) 高分子化合物に真空中で、低エネルギーの電子線照射を行う方法等が挙げられる。ここで高分子化合物の形状としては特に制限はなく、不定形の形状から、薄膜状、繊維状あるいは板状等のもの、さらにはこれらを組み合わせた形状のものが利用できる。

【0012】例えば、エレクトレット繊維は、フィルム状のシンジオタクティックポリプロピレンを延伸しながらコロナ放電でエレクトレット化した後、割繊して繊維とする方法、紡糸時に高電圧で処理してエレクトレット繊維とする方法などで作成される。このようにして作成された繊維はエアフィルターやマスク、ワイパー、ヘヤーキャップなどに使用することができる。その他、成形加工性が良好なことから種々の形状のエレクトレット成形体として、電気機器や医用材料として用いることもできる。

【0013】本発明では高分子化合物に室温で絶縁破壊電圧に近い電圧を架けてエレクトレット化して評価を行った。すなわち、直径95mmのSUS製円板とそれよりも大きいSUS製平板に高分子膜を挟み、非常にゆっくりと直流高電界を破壊電圧直前まで昇電圧し、その状態をそのまま30秒間保持したのち、印加電圧を切らずに0ボルトまで降圧することによりエレクトロエレクトレットを作成した。

【0014】

【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

【0015】実施例1

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド0.2gと東ソー・アクゾ（株）製メチルアルミノキサン（重合度16.1）30gを用い、トルエン100リットルを入れた内容積200リットルのオートクレーブにプロピレンを装入して20℃で重合圧

4

力3kg/cm²-Gとなるようにプロピレンを追加しながら、20℃で2時間重合し、ついでメタノールとアセト酢酸メチルで脱灰処理したのち塩酸水溶液で洗浄し、ついで濾過し、80℃で減圧乾燥して5.6kgのシンジオタクチックポリプロピレンを得た。

【0016】このポリプロピレンは¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.935であり、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度(η)は1.45、1,2,4-トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比(MW/MN)は2.2であった。

【0017】（エレクトレットの作成）上記で得られたシンジオタクティックポリプロピレンを用い厚さ50μmのフィルムを作成し、このフィルムに絶縁破壊電圧に近い電圧（2～3MV/cm）を印加して室温で30秒間保持したのち、回路を遮断せずに電圧を素早く0ボルトまで降圧することによりエレクトレットを作成し、表面電荷密度を測定した。また、対比として市販のアイソタクティックポリプロピレン（比較例1）を用いて同様にして測定を行った。

【0018】表面電荷密度の測定は主電極50mmφ、ガードリング内/外径70/80mmφのJIS-K6911準拠品を用いて、常温下に圧力2.5kgで測定した。また測定は中心部及び周辺部8か所の計9か所の平均として、同条件でエレクトレット化した5サンプルの平均値として示した。図1にそれぞれの試料の表面電荷密度比（測定時と荷電直後のσ比）の室温、湿度50%で放置したときの経時変化を示した。アイソタクティックポリプロピレンでは荷電後数時間で表面電荷が急激に減少したが、シンジオタクティックポリプロピレンでは2週間後でも初期表面荷電の70%を保持していた。

【0019】実施例2

測定条件を変更し、室温下に湿度100%で保存したときの表面電荷密度の経時変化を測定した結果、アイソタクティックポリプロピレンでは荷電後数時間で表面電荷が急激に減少したが、シンジオタクティックポリプロピレンでは2週間後でも初期表面荷電の80%を保持していた。図1に表面電荷密度比の経時変化を示す。

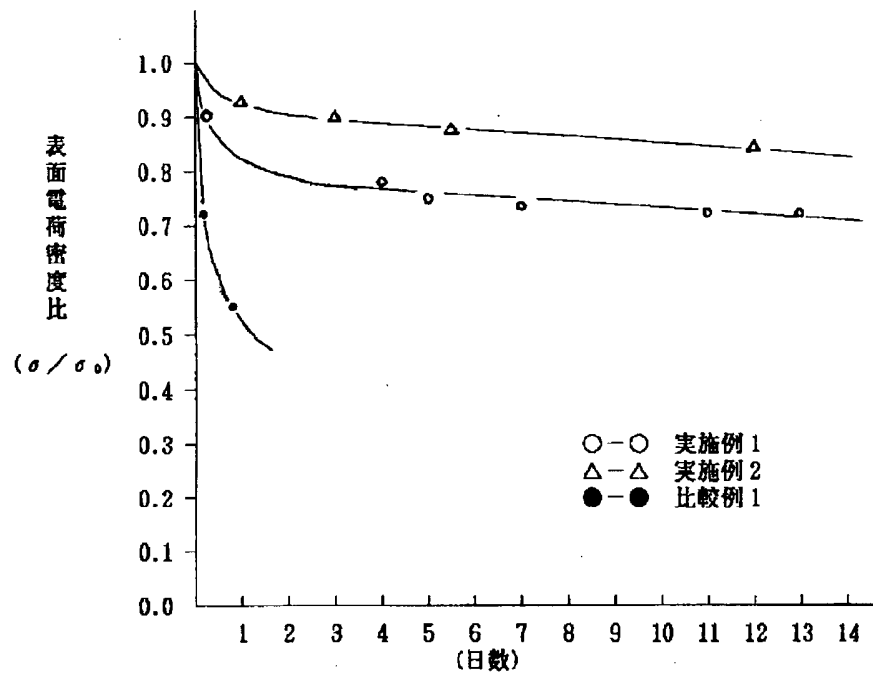
【0020】

【発明の効果】本発明の高分子エレクトレットは荷電特性が良好で物性バランスに優れた物であり、工業的に極めて価値がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】エレクトレットの表面電荷密度比（測定時σと荷電直後σ₀の比）の室温で放置したときの経時変化を示す。

【図1】



DERWENT-ACC-NO: 1993-306550

DERWENT-WEEK: 199339

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymer electret for fibre formation
etc. - obt'd. by electrifying syndiotactic
poly-alpha-olefin!

PRIORITY-DATA: 1992JP-0018112 (February 4, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 05217802 A		August 27, 1993	N/A
004	H01G 007/02		

INT-CL (IPC): C08F010/00, H01G007/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05217802A

BASIC-ABSTRACT:

A polymer electret is prep'd. by electrifying
poly-alpha-olefin having mainly
syndiotactic structure.

The polyolefin is e.g. syndiotactic polypropylene,
-polybutene, -polypentene,
-polyhexene, -polyheptene, -polyoctene, -polycyclopentene
or -polynorbornene
homopolymer or random copolymer comprising at least 90 wt.%
such syndiotactic
poly-alpha-olefin and up to 10 wt.% (2-20C) alpha-olefin
for its random
copolymer or at least 50 wt.% such syndiotactic homopolymer
and up to 50 wt.%
such a comonomer. It is prep'd. in the presence of a
catalyst system comprising
isopropyl(cyclopentadienyl-1-1-fluorenyl) Hf chloride or
isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl) Zr chloride and an
aluminoxane of

formula (I) or (II).

R = pref. methyl and n = at least 5. In order to use the syndiotactic polyolefin as a polymer electret product (e.g. amorphous form, film, fibre or sheet), it is required to polarise charge in the polymer by (a) cooling the heated polymer cpd. to its melting temp. while applying high DC voltage on its surface; (b) injecting a charge by corona discharge or (c) irradiating the polymer cpd. with low energy electronic radiation.

USE/ADVANTAGE - The polymer has high electricizing activity.

Its fibre is used as an air filter, mask, wiper, hair cap or as a material for electrical appliances and therapeutical materials.